

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):



- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT/US00/24430

10

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 9月13日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第258309号

出 願 人
Applicant (s):

日本バーカライジング株式会社

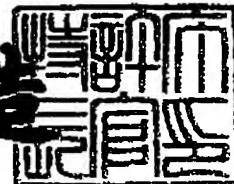
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3080240

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP99-14

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B05D 7/14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 1 - 1 5 - 1 日本パーカライジン
グ株式会社内

【氏名】 木下 康弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 1 - 1 5 - 1 日本パーカライジン
グ株式会社内

【氏名】 水野 賢輔

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋 1 - 1 5 - 1 日本パーカライジン
グ株式会社内

【氏名】 河上 克之

【特許出願人】

【識別番号】 000229597

【氏名又は名称】 日本パーカライジング株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088018

【住所又は居所】 東京都渋谷区代々木 2 丁目 2 3 番 1 号ニューステートメ
ナー 1 0 2 6

【氏名又は名称】 三浦 祐治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013631

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9007302

【ブルーフの要否】 要

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

【書類名】明細書

【発明の名称】 密着性に優れた水系塗装下地用処理剤、金属材料の製造方法および金属材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 成分としてウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂、(b) 成分としてシランカップリング剤、(c) 成分として平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子、のそれぞれを含有し、かつ、全固形分重量 100 重量%に対する (a) 成分の固形分が 20~70 重量%、(b) 成分の固形分が 10~60 重量%、(c) 成分の固形分が 10~40 重量%であることを特徴とする密着性に優れた水系塗装下地用処理剤。

【請求項 2】 前記 (c) 成分が、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、アルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル、りん系防錆顔料およびプラスチックピグメントから成る群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の水系塗装下地用処理剤。

【請求項 3】 前記処理剤の pH が 2~10 の範囲である請求項 1 または 2 に記載の水系塗装下地用処理剤。

【請求項 4】 前記請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の水系塗装下地用処理剤を金属材料の少なくとも一方の表面に直接塗布し直ちに乾燥させ、前記表面に皮膜量として $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の皮膜を形成させることを特徴とする金属材料の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の水系塗装下地用処理剤を化学めっき処理を施した金属材料の少なくとも一方の表面に直接塗布し直ちに乾燥させ、前記表面に皮膜量として $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の皮膜を形成させることを特徴とする金属材料の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1~3 のいずれか 1 項に記載の水系塗装下地用処理剤をリン酸塩化成処理を施した金属材料の少なくとも一方の表面に直接塗布し直ちに乾燥させ、前記表面に皮膜量として $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ の皮膜を形成させることを特徴とする金属材料の製造方法。

【請求項 7】 請求項 4~6 のいずれか 1 項に記載の製造方法を用いて製造さ

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

れたことを特徴とする金属材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カラー鋼板用あるいはPCM鋼板と呼ばれる塗装鋼板に用いる水系塗装下地用処理剤、それを使用した密着性に優れる金属材料の製造方法および金属材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機皮膜を被覆したカラー鋼板と呼ばれる機能性表面処理鋼板が家電、建材、自動車用などに使用されている。この鋼板は、下地処理としてクロメート処理を施した上に有機皮膜を被覆しているため、加工性や耐食性の他に意匠性に優れているという特徴を有する。しかしながら、近年の地球的環境保全の関心が高まるにつれて、人体に有害な物質（カラー鋼板の場合は下地および有機皮膜に含まれている6価クロム）の使用を極力避ける動きが強くなってきている。このため、最近ではクロムフリー（ノンクロメート系）下地処理薬剤、クロムフリー（ノンクロメート系）有機皮膜薬剤に対する要望が強くなってきている。

【0003】

これに関わる従来技術としては、（1）特開昭59-116381号公報、（2）特開平4-66173号公報などに開示されている。

【0004】

（1）特開昭59-116381号公報に開示されている技術は、タンニン酸およびシランカップリング剤を含有する水溶液で亜鉛および亜鉛合金面を処理して該面に皮膜を形成する方法である。しかしながら、タンニン酸が水に可溶性であるため、この方法により得られた皮膜では我々が目標とする密着性を得ることができなかった。

【0005】

（2）特開平4-66173号公報に開示されている技術は、アルミメッキ金属板またはアルミニウム板の表面に、チタニウムまたはジルコニウムの弗素化合

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

物から成る群から選ばれる少なくとも1種以上と、アミノ基、エポキシ基またはメルカプト基を有するシランカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも1種以上を必須成分とする処理液を塗布乾燥させ、その上にS原子を有する耐熱性樹脂を形成させた金属板に関するものである。この方法により得られた金属板は優れた耐熱性を持っているが、我々が目標とする密着性を得ることができなかった。

【0006】

この様に、現状では何れの方法を用いてもクロメート皮膜の代替として塗装下地に適用できるような優れた耐食性と密着性を有する皮膜が得られていないのである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の有する前記課題点を解決して、優れた耐食性と塗装密着性を有する皮膜を金属材料の表面に形成することができる水系塗装下地用処理剤、それを用いた金属材料の製造方法および金属材料を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、これらの従来技術の抱える問題点を解決すべく鋭意検討を重ねてきた結果、特定の樹脂とシランカップリング剤と $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子とを有する水系処理剤を用いて金属材料の表面を処理することにより、耐食性はもちろんのこと、優れた密着性を有する皮膜を形成できることを新たに見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明の密着性に優れた水系塗装下地用処理剤は、(a)成分としてウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂、(b)成分としてシランカップリング剤、(c)成分として平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含有し、かつ、全固形分重量100重量%に対する(a)成分の固形分が20～70重量%、(b)成分の固形分が10～60重量%

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

、(c)成分の固形分が10～40重量%であることを特徴とする。

【0010】

本発明では、前記(c)成分が、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、アルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル、りん系防錆顔料およびプラスチックピグメントから成る群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。また、本発明の水系塗装下地用処理剤は、pHを2～10の範囲であることが好ましい。

【0011】

また、本発明の金属材料の製造方法は、前記水系塗装下地用処理剤を金属、化学めっき処理を施した金属およびリン酸塩化成処理を施した金属材料の何れかの少なくとも一方の表面に塗布し直ちに乾燥させ、前記表面に皮膜量として0.05～1.0 g/m²の皮膜を形成させることを特徴とする。

【0012】

また、本発明の金属材料は前記製造方法を用いて製造されたことを特徴とする。

【0013】

以下に、本発明の内容を詳細に説明する。

本発明の塗装下地用処理剤の特徴は、(a)、(b)および(c)の3成分から構成され、これらの成分の配合比を特性したことにある。本発明では、(a)成分としてウレタン樹脂、エポキシ樹脂およびアクリル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂を用いている。

【0014】

本発明に使用するウレタン樹脂としては、官能基としてカルボキシル基、水酸基、アミノ基などの親水基を有しているものが好ましい。製造方法としては特に限定するものではないが、前記親水性の官能基を用いて水系化する自己乳化法、界面活性剤を用いる乳化重合法などがある。この様なウレタン樹脂としては、例えば、第一工業製薬(株)製のスーパーフレックス90、スーパーフレックス107M、スーパーフレックス110、スーパーフレックス130、スーパーフレックス150、スーパーフレックス300、スーパーフレックス410、スーパ

特平11-258309

ーフレックス700、スーパーフレックス820、旭電化工業（株）製のアデカ
ボンタイターHUX-550、アデカボンタイターHUX-232、アデカボン
タイターHUX-670、アデカボンタイターHUX-293、三洋化成工業（
株）製のパーマリンUA-200、UA-300、等が挙げられる。

【0015】

本発明に使用するエポキシ樹脂としては、エピクロルヒドリンとの反応により
得られる化合物あるいはこの化合物から得られる化合物などが挙げられ、特に、
ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールAおよびノボラック
樹脂から得られるものが好ましい。製造方法としては特に限定するものではない
が、カルボキシ基やアミノ基などの親水基を用いて水系化する自己乳化法、界
面活性剤を用いる乳化重合法などがある。この様な樹脂としては、例えば、油化
シェルエポキシ（株）製のエピレッツ3519W50、エピレッツ3522W6
0、エピレッツ3540WY55、エピレッツ3551WY43、エピレッツ5
003W55、エピレッツ6006W70、旭電化製のアデカレジンEPE-0
410、アデカレジンEPE-0425W、等が挙げられる。

【0016】

本発明に使用するアクリル樹脂としては、（メタ）アクリル酸またはその誘導
体を主成分としていることが好ましい。製造方法としては特に限定するものでは
ないが、界面活性剤（特に反応性乳化剤）を用いる乳化重合法であることが好ま
しい。この様な樹脂としては、例えば、ROHM AND HAAS社製のプライ
マルK-3、プライマルTR-934、プライマルHA-8、プライマルNW-
1402、プライマルNW-1715、プライマルE-693、プライマルE-
1242E、ヘキスト合成（株）製のモビニール860、モビニール940、モ
ビニール700、モビニール709、モビニール745、モビニール931、大
日本インキ化学工業（株）製のボンコート3625、ボンコート3660K、ボ
ンコートEC-863、ボンコートEC-898、ボンコートEC-818、ボ
ンコートEC-840、ボンコートEC-846、ボンコートEC-856、等
が挙げられる。

【0017】

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

全固形分 100 重量%に対する (a) 成分の固形分は 20~70 重量%、好ましくは 25~65 重量%、より好ましくは 30~60 重量%である。全固形分 100 重量%に対する (a) 成分の固形分が 20 重量%未満の場合は、皮膜中の (c) 成分の保持力が低下するため耐食性が低下するので好ましくない。一方、(a) 成分の固形分が 70 重量%を超える場合は、(b) 成分および (c) 成分の比率が低下するため耐食性および密着性が低下するため好ましくない。

【0018】

本発明に使用する (b) 成分のシランカップリング剤としては、樹脂との反応性を有する官能基を持っているものが好ましい。このようなシランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス (β メトキシエトキシ) シラン、 β - (3,4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、などが挙げられる。尚、本発明に使用するシランカップリング剤は 2 種類以上を複合して使用しても構わない。

【0019】

全固形分 100 重量%に対する (b) 成分の固形分は 10~60 重量%、好ましくは 15~50 重量%、より好ましくは 20~40 重量%である。全固形分 100 重量%に対する (b) 成分の固形分が 20 重量%未満の場合は、皮膜の密着性が低下するため好ましくない。一方、(b) 成分の固形分が 60 重量%を超え

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

る場合は、(a)成分の皮膜に対する比率が低下するため耐食性が低下するので好ましくない。

【0020】

本発明に使用する(c)成分の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子としては、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、アルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル、りん系防錆顔料およびプラスチックピグメントから成る群から選ばれる少なくとも1種を使用するのが好ましい。(c)成分の平均粒径が $1\mu\text{m}$ を超える場合は、粒子が皮膜表面から突出した状態となるため、その粒子の界面から水分が素材表面に侵入しやすく耐食性および密着性が低下するので好ましくない。

【0021】

この様な(c)成分の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子としては、例えば、コロイダルシリカとしては、日産化学工業(株)製のスノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40、スノーテックス50、スノーテックスC、スノーテックスN、スノーテックスO、スノーテックスS、スノーテックス20L、スノーテックスL、スノーテックスUP、スノーテックスOUP、スノーテックスXL、スノーテックスYL、スノーテックスZL、スノーテックスMP-1040、スノーテックスMP-3040、スノーテックスMP-4540、スノーテックスAK、スノーテックスBK、キャス-40、キャス-25、等が挙げられる。

【0022】

フュームドシリカとしては、日本アエロジル(株)製のアエロジル130、アエロジル200、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600、アエロジルMOX80、アエロジルMOX170、等が挙げられる。

【0023】

アルミナゾルとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル-100、アルミナゾル-200、アルミナゾル-520、等が挙げられる。ジルコニアゾルとしては、日産化学工業(株)製のNZS-20A、NZS-30A、NZS-30B、等が挙げられる。

【0024】

特平 11-258309

りん系防錆顔料としては、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウムおよびリン酸カルシウムの粉砕物、フラスチックピグメントとしては、三井化学（株）製のミューチイクル 100P、ミューチイクル 240D、ROHM AND HAAS 社製のローベイク OP-62、ローベイク HP-91、藤研化学（株）製の MP-1000、MP-1100、MP-1201、MP-1450、MP-1451、MP-1600、MP-2701、MP-3100、MP-4009、等が挙げられる。尚、本発明に使用する平均粒径 1 μm 以下の微粒子は 2 種類以上を混合しても構わない。

[0025]

全固形分 100 重量%に対する (c) 成分の固形分は 10~40 重量%、好ましくは 10~35 重量%、より好ましくは 10~30 重量%である。全固形分 100 重量%に対する (c) 成分の固形分が 10 重量%未満の場合は、密着性が低下するため好ましくない。一方、(c) 成分の固形分が 30 重量%を超える場合は皮膜が硬くて脆くなるため耐食性および密着性が低下するため好ましくない。

[0026]

本発明の水系塗装下地用処理剤の pH は 2~10 が好ましく、より好ましくは 2.5~9.5 の範囲である。処理剤の pH が 2 未満の場合は、素材である金属をエッチングして耐食性が低下する恐れがあるので好ましくない。一方、pH が 10 を超える場合は皮膜中に残存するアルカリ成分が皮膜の耐水性を低下させるため好ましくない。尚、処理剤の pH の調整方法については特に限定するものではないが、酸性側に調整する場合は、例えば、蟻酸、酢酸、酪酸、乳酸、琥珀酸、乳酸、L-アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、DL-リンゴ酸、マロン酸、アレイソン酸、フタル酸、などの有機酸、メタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸、などのリン酸、ジルコニウムフッ化水素酸、チタンフッ化水素酸、珪フッ化水素酸、フッ化水素酸、などの弗化物を用いるのが好ましい。

[0027]

一方、アルカリ側に調整する場合は、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ジメチルアミン、

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、などのアミン化合物、アンモニア、などを用いるのが好ましい。

【0028】

本発明の水系塗装下地用処理剤の固形分濃度は0.1～50%の範囲であることが好ましい。固形分濃度が0.1%未満の場合は目標とする皮膜量を得ることが難しく、一方、50%を超える場合は処理剤の調整が難しくなるため好ましくない。

【0029】

本発明の塗装下地用処理剤が使用できる金属材料は、鋼、例えば、冷延鋼板、熱延酸洗板など、亜鉛系めっき鋼板、例えば、電気亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、合金化亜鉛めっき鋼板、アルミニウム含有亜鉛めっき鋼板、亜鉛ニッケルめっき鋼板、亜鉛コバルトめっき鋼板、蒸着亜鉛めっき鋼板など、アルミニウム板などが挙げられる。

【0030】

本発明の水系塗装下地用処理剤には、一般的に水系処理剤に使用されるレベリング剤、増粘剤、造膜助剤、などを添加しても構わない。

【0031】

本発明の金属材料の製造方法は、本発明の水系塗装下地用処理剤を金属材料、化学めっきを施した金属およびリン酸塩化成処理を施した金属材料の何れかの少なくとも一方の表面に直接塗布し直ちに乾燥させ、前記表面に皮膜量として0.05～1.0 g/m²の皮膜を形成させることを特徴とする。本発明の水系塗装下地用処理剤は、金属材料の表面に直接塗布し乾燥させることにより金属材料に優れた耐食性と密着性を付与することができるが、化学めっきおよびリン酸塩化成処理を施すことにより金属材料に更に優れた耐食性と密着性を付与することができる。化学めっきの方法については特に限定するものではないが、Fe、Co、Ni、等の金属を金属原子換算で1～50 mg/m² 付着させるのが好ましい。リン酸塩化成処理の方法については特に限定するものではないが、リン酸亜鉛の皮膜量として0.5～3 g/m² 付着させるのが好ましい。

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

【0032】

本発明の金属材料の表面に形成させる皮膜量は $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の範囲である。皮膜量が 0.05 g/m^2 未満の場合は耐食性および密着性が不十分であるため好ましくない。一方、皮膜量が 1.0 g/m^2 を超える場合は皮膜自体が凝集破壊を起こしやすくなるため密着性が低下する恐れがあるので好ましくない。

【0033】

本発明の水系塗装下地用処理剤を金属材料の表面に直接塗布し乾燥させる方法については特に限定はないが、塗布する方法としてはロールコーター法、浸漬法、静電塗布法、等が挙げられ、乾燥方法としては熱風、誘導加熱、等が挙げられる。尚、その際の到達板温度は $50 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $60 \sim 220^\circ\text{C}$ である。

【0034】

また、本発明の水系塗装下地用処理剤を使用した塗装下地処理金属材料の表面に塗布する塗料については特に限定するものではないが、従来から使用されているクロム酸系防錆顔料、リン酸塩系防錆顔料、モリブデン酸塩系防錆顔料、シリカ微粉末、 TiO_2 などの金属酸化物、前記した防錆顔料、着色顔料、などをを含む塗料が挙げられる。また、通常プライマー塗装後には意匠性を与えるためのトップコートが塗装される。このようなトップコート用の塗料については特に限定するものではないが、エポキシ樹脂系、ポリエステル樹脂系、アクリル樹脂系、ウレタン樹脂系、アルキッド樹脂系、フッ素樹脂系、などが挙げられる。

【0035】

【実施例】

以下に本発明の実施例を比較例と共に挙げ、本発明を具体的に説明する。尚、本発明の範囲はこれらの実施例により限定されるものではない。下記に実施例および比較例に用いられる試験片、前処理および水系塗装下地用処理剤の塗布の方法について説明する。

【0036】

1. 試験片の作製

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

(1-1) 供試材

下記に示した市販の素材を供試材として使用した。

・ 溶融亜鉛めっき鋼板 (GI)

板厚 = 0.5 mm、目付量 = 90 / 90 (g / m²)

・ 5% アルミニウム含有溶融亜鉛めっき鋼板 (GF)

板厚 = 0.5 mm、目付量 = 90 / 90 (g / m²)

・ 溶融 55% 亜鉛合金めっき鋼板 (GL)

板厚 = 0.8 mm、目付量 = 90 / 90 (g / m²)

・ A-1100 系アルミニウム板 (AL)

板厚 = 0.8 mm

【0037】

(1-2) 脱脂処理

供試材をアルカリ脱脂剤のファインクリーナー-4336 (登録商標: 日本パーカライジング (株) 製) を用いて、濃度 20 g / L、温度 60℃ の条件で 2 分間スプレー処理を行い、純水で 30 秒間水洗したのちに乾燥した。

【0038】

(1-3) 前処理

・ 化学めっき処理

脱脂処理を行った供試材を表面調整剤のプレバレン 4015 (登録商標: 日本パーカライジング (株) 製) を用いて、濃度 100 g / L、温度 50℃ の条件でスプレー処理を行い、脱イオン水で 30 秒間水洗したのちに乾燥した。尚、この時のニッケル付着量は 20 mg / m² である。

・ リン酸塩化製処理

脱脂処理を行った供試材を表面調整剤のプレバレン Z (登録商標: 日本パーカライジング (株) 製) を用いて、濃度 1 g / L、温度 30℃ の条件で 10 秒間浸漬した後、リン酸塩化成処理剤のパルボンド L3300 (登録商標: 日本パーカライジング (株) 製) を用いて、濃度 60 g / L、温度 60℃ の条件で浸漬処理を行い、脱イオン水で 30 秒間水洗した後乾燥した。尚、この際の皮膜量は 2 g / m² である。

特平 11-258309

【0039】

(1-4) 金属材料用表面処理剤の塗布

以下に示す水系塗装下地用処理剤をバーコーターで塗布し、300℃の雰囲気温度で乾燥した。

【0040】

2. 試験水準

<処理液A>

(a) 成分としてウレタン樹脂である第一工業製薬(株)製のスーパーフレックス700(固形分濃度35%)を100部、(b)成分として東芝シリコン(株)製の γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(固形分濃度100%)を35部、(c)成分としてコロイダルシリカである日産化学工業(株)製のスノーテックス20(固形分濃度20%)を150部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水1710部に分散した。更に、この処理液に5%アンモニア水溶液を適宜滴下してpHを8に調整した。尚、処理液の全固形分100重量%に対する(a)成分の固形分重量は35重量%、(b)成分の固形分重量は35重量%、(c)成分の固形分重量は30重量%である。また、処理液の固形分濃度は5%である。

【0041】

<処理液B>

(a) 成分としてエポキシ樹脂である油化シェルエポキシ(株)製のエピレッツ5003W55(固形分濃度55%)を100部、(b)成分として東芝シリコン(株)製のN- β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン(固形分濃度100%)を25部、(c)成分としてジルコニアゾルである日産化学(株)製のジルコニアゾルNZS-20A(固形分濃度20%)を100部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水2275部に分散した。更に、この処理液に5%酢酸水溶液を適宜滴下してpHを4に調整した。尚、処理液の全固形分100重量%に対する(a)成分の固形分重量は55重量%、(b)成分の固形分重量は25重量%、(c)成分の固形分重量は20重量%である。また、処理液の固形分濃度は4%である。

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

【 0 0 4 2 】

< 処理液 C >

(a) 成分としてアクリル樹脂である ROHM AND HAAS 社製のプライマル K-3 (固形分濃度 46%) を 100 部、(b) 成分として東芝シリコーン (株) 製の γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン (固形分濃度 100%) を 20 部、(c) 成分としてコロイダルシリカである日産化学工業 (株) 製のスノーテックス OUP (固形分濃度 15%) を 94 部を測り取り、プロベラ攪拌を用いて脱イオン水 2286 部に分散した。更にこの処理液に 5% トリエチルアミン水溶液を適宜滴下して pH9 に調整した。尚、処理液の全固形分 100 重量% に対する (a) 成分の固形分重量は 58 重量%、(b) 成分の固形分重量は 25 重量%、(c) 成分の固形分重量は 17 重量% である。また、処理液の固形分濃度は 4% である。

【 0 0 4 3 】

< 処理液 D >

(a) 成分としてエポキシ樹脂である油化シェルエポキシ (株) 製のエピレックス 5003W55 (固形分濃度 55%) を 80 部と大日本インキ化学工業 (株) 製のファインテックス ES-2200 (固形分濃度 25%) を 60 部、(b) 成分として東芝シリコーン (株) 製の γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン (固形分濃度 100%) を 31 部、(c) 成分としてアルミナゾルである日産化学工業 (株) 製のアルミナゾル-100 (固形分濃度 10%) を 100 部を測り取り、プロベラ攪拌を用いて脱イオン水 729 部に分散した。更に、この処理液に 5% リン酸水溶液を適宜滴下して pH3 に調整した。尚、処理液の全固形分 100 重量% に対する (a) 成分の固形分重量は 59 重量%、(b) 成分の固形分重量は 31 重量%、(c) 成分の固形分重量は 10 重量% である。また、処理液の固形分濃度は 10% である。

【 0 0 4 4 】

< 処理液 E >

(a) 成分としてアクリル樹脂である ROHM AND HAAS 社製のプライマル K-3 (固形分濃度 46%) を 100 部、(b) 成分として東芝シリコーン

特平 11-258309

(株)製の γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(固形分濃度100%)を10部と東芝シリコーン(株)製の γ -クロロプロピルトリメトキシシラン(固形分濃度100%)を10部、(c)成分としてプラスチックピグメントである三井化学(株)製のミューティクル240D(固形分濃度44%)を32部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水1098部に分散した。更に、この処理液に5%アンモニア水を適宜滴下してpH8に調整した。尚、処理液の全固形分100重量%に対する(a)成分の固形分重量は58重量%、(b)成分の固形分重量は25重量%、(c)成分の固形分重量は17重量%である。また、処理液の固形分濃度は8%である。

【0045】

<比較処理液F>

(b)成分として東芝シリコーン(株)製の γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(固形分濃度100%)を35部、(c)成分としてコロイダルシリカである日産化学工業(株)製のスノーテックス20(固形分濃度20%)を150部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水1115部に分散した。更に、この処理液に5%アンモニア水溶液を適宜滴下してpHを8に調整した。この処理液の固形分濃度は5%である。尚、この処理液には(a)成分が含まれていない。

【0046】

<比較処理液G>

(a)成分としてウレタン樹脂である第一工業製薬(株)製のスーパーフレックス700(固形分濃度35%)を100部、(c)成分としてコロイダルシリカである日産化学工業(株)製のスノーテックス20(固形分濃度20%)を150部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水1050部に分散した。更に、この処理液に5%アンモニア水溶液を適宜滴下してpHを8に調整した。この処理液の固形分濃度は5%である。尚、この処理液には(b)成分が含まれていない。

【0047】

<比較処理液H>

特平 11-258309

(a) 成分としてウレタン樹脂である第一工業製薬(株)製のスーパーフレックス700(固形分濃度35%)を100部、(b)成分として東芝シリコーン(株)製の γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(固形分濃度100%)を35部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水1265部に分散した。更に、この処理液に5%アンモニア水溶液を適宜滴下してpHを8に調整した。この処理液の固形分濃度は5%である。尚、この処理液には(c)成分が含まれていない。

【0048】

<比較処理液I>

(a) 成分としてウレタン樹脂である第一工業製薬(株)製のスーパーフレックス700(固形分濃度35%)を220部、(b)成分として東芝シリコーン(株)製の γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(固形分濃度100%)を13部、(c)成分としてコロイダルシリカである日産化学工業(株)製のスノーテックス20(固形分濃度20%)を50部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水1717部に分散した。更に、この処理液に5%アンモニア水溶液を適宜滴下してpHを8に調整した。この処理液の固形分濃度は5%である。尚、処理液の全固形分100重量%に対する(a)成分の固形分重量は77重量%、(b)成分の固形分重量は13重量%、(c)成分の固形分重量は10重量%であり、(a)成分の固形分重量は範囲外(上限を越える)である。

【0049】

<比較処理液J>

(a) 成分としてウレタン樹脂である第一工業製薬(株)製のスーパーフレックス700(固形分濃度35%)を40部、(b)成分として東芝シリコーン(株)製の γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(固形分濃度100%)を46部、(c)成分としてコロイダルシリカである日産化学工業(株)製のスノーテックス20(固形分濃度20%)を200部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水1714部に分散した。更に、この処理液に5%アンモニア水溶液を適宜滴下してpHを8に調整した。この処理液の固形分濃度は5%である。尚、処理液の全固形分100重量%に対する(a)成分の固形分重量は14重

特平 11-258309

量%、(b)成分の固形分重量は46重量%、(c)成分の固形分重量は40重量%であり、(a)成分の固形分重量は範囲外(下限未満)である。

【0050】

<比較処理液K>

(a)成分としてウレタン樹脂である第一工業製薬(株)製のスーパーフレックス700(固形分濃度35%)を200部、(b)成分として東芝シリコーン(株)製の γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(固形分濃度100%)を5部、(c)成分としてコロイダルシリカである日産化学工業(株)製のスノーテックス20(固形分濃度20%)を125部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水1670部に分散した。更に、この処理液に5%アンモニア水溶液を適宜滴下してpHを8に調整した。この処理液の固形分濃度は5%である。尚、処理液の全固形分100重量%に対する(a)成分の固形分重量は7.0重量%、(b)成分の固形分重量は5重量%、(c)成分の固形分重量は25重量%であり、(b)成分の固形分重量は範囲外(下限未満)である。

【0051】

<比較処理液L>

(a)成分としてウレタン樹脂である第一工業製薬(株)製のスーパーフレックス700(固形分濃度35%)を60部、(b)成分として東芝シリコーン(株)製の γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(固形分濃度100%)を64部、(c)成分としてコロイダルシリカである日産化学工業(株)製のスノーテックス20(固形分濃度20%)を75部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水1801部に分散した。更に、この処理液に5%アンモニア水溶液を適宜滴下してpHを8に調整した。この処理液の固形分濃度は5%である。尚、処理液の全固形分100重量%に対する(a)成分の固形分重量は21重量%、(b)成分の固形分重量は64重量%、(c)成分の固形分重量は15重量%であり、(b)成分の固形分重量は範囲外(上限を越える)である。

【0052】

<比較処理液M>

(a)成分としてウレタン樹脂である第一工業製薬(株)製のスーパーフレッ

特平 11-258309

クス 700 (固形分濃度 35%) を 220 部、(b) 成分として東芝シリコーン (株) 製の γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン (固形分濃度 100%) を 18 部、(c) 成分としてコロイダルシリカである日産化学工業 (株) 製の スノーテックス 20 (固形分濃度 20%) を 25 部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水 1737 部に分散した。更に、この処理液に 5% アンモニア水溶液を適宜滴下して pH を 8 に調整した。この処理液の固形分濃度は 5% である。尚、処理液の全固形分 100 重量% に対する (a) 成分の固形分重量は 77 重量%、(b) 成分の固形分重量は 18 重量%、(c) 成分の固形分重量は 5 重量% であり、(c) 成分の固形分重量は範囲外 (下限未満) である。

【0053】

<比較処理液 N>

(a) 成分としてウレタン樹脂である第一工業製薬 (株) 製のスーパーフレックス 700 (固形分濃度 35%) を 100 部、(b) 成分として東芝シリコーン (株) 製の γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン (固形分濃度 100%) を 15 部、(c) 成分としてコロイダルシリカである日産化学工業 (株) 製の スノーテックス 20 (固形分濃度 20%) を 250 部を測り取り、プロペラ攪拌を用いて脱イオン水 1635 部に分散した。更に、この処理液に 5% アンモニア水溶液を適宜滴下して pH を 8 に調整した。この処理液の固形分濃度は 5% である。尚、処理液の全固形分 100 重量% に対する (a) 成分の固形分重量は 35 重量%、(b) 成分の固形分重量は 15 重量%、(c) 成分の固形分重量は 50 重量% であり、(c) 成分の固形分重量は範囲外 (上限を越える) である。

【0054】

3. 試験板作製方法

実施例及び比較例で作製した各処理板に市販の下塗り塗料 (大日本塗料 (株) 製、Vニット #200) を塗布 (膜厚 5.5 μm) 200℃ 焼き付けし、更に上塗り塗料 (大日本塗料 (株) 製、Vニット #500) を塗布 (膜厚 17 μm) 220℃ 焼き付けを行い試験板とした。

【0055】

4. 評価試験

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

4. 1 耐食性試験

塗膜に金属素地に達する傷をカッターで入れ、J I S - Z 2 3 7 1 に規定された塩水噴霧試験を 4 8 0 時間実施した。判定基準はカット部からの錆幅 (mm) を測定した。

<評価基準>

◎ : 3 mm 未満

○ : 3 mm 以上 5 mm 未満

△ : 5 mm 以上 1 0 mm 未満

× : 1 0 mm 以上

【 0 0 5 6 】

4. 2 折り曲げ密着性試験

4. 2. 1 一次折り曲げ密着性試験

J I S - G 3 3 1 2 の試験法に準じて各試験板に対し 2 0 ° における折り曲げ内側間隔板 2 枚の 2 T 折り曲げ試験を行い、テープ剥離後の剥離状態で下記の判定基準に準じて評価を行った。

<評価基準>

5 点 : 剥離なし

4 点 : 剥離面積 1 0 % 未満

3 点 : 剥離面積 1 0 % 以上 5 0 % 未満

2 点 : 剥離面積 5 0 % 以上 8 0 % 未満

1 点 : 剥離面積 8 0 % 以上

【 0 0 5 7 】

4. 2. 2 二次折り曲げ密着性試験

試験板を沸水中に 2 時間浸漬した後、一日放置し一次折り曲げ密着性試験と同様に試験を行った。判定基準は以下の通りである。

<評価基準>

5 点 : 剥離なし

4 点 : 剥離面積 1 0 % 未満

3 点 : 剥離面積 1 0 % 以上 5 0 % 未満

特平 1 1 - 2 5 8 3 0 9

2点：剥離面積50%以上80%未満

1点：剥離面積80%以上

【0058】

4. 3 コインスクラッチ性試験

10円硬貨を各試験板に対して45°の角度に設置し、塗膜を3Kgの荷重、一定速度でこすり、塗膜の傷つき性を判定した。尚、塗膜の傷つき性は下記判定基準で評価した。

<評価基準>

5点：素地の露出が0%（プライマーのみ露出）

4点：素地の露出が10%未満

3点：素地の露出が10%以上50%未満

2点：素地の露出が50%以上80%未満

1点：素地の露出が80%以上

【0059】

【水準】の表1に水系塗装下地用処理剤の試験水準の一覧、【結果】の表2に水系塗装下地用処理剤の塗装板性能試験結果の一覧を示し、実施例と比較例を説明する。

表2のNo. 1～13は、本発明の水系塗装下地用処理剤（表1の実施例のNo. 1～13）を塗布後乾燥して皮膜を形成させた金属材料の塗装板性能であり、耐食性、一次折り曲げ密着性、二次折り曲げ密着性、コインスクラッチ性の各性能が何れも良好である。一方、本発明とは異なる表1の比較例No. 1～11の処理薬剤を用いた表2のNo. 14～24は、耐食性、一次折り曲げ密着性、二次折り曲げ密着性、コインスクラッチ性とも劣っている。

【0060】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の水系塗装下地用処理剤を金属材料の表面に塗布することにより、耐食性、一次折り曲げ密着性、二次折り曲げ密着性、コインスクラッチ性の優れた皮膜が得られるので、産業上の寄与は極めて大きいのである。

【0061】

特平 11-258309

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229597]

1. 変更年月日	1990年 8月15日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋1丁目15番1号
氏 名	日本パーカライジング株式会社